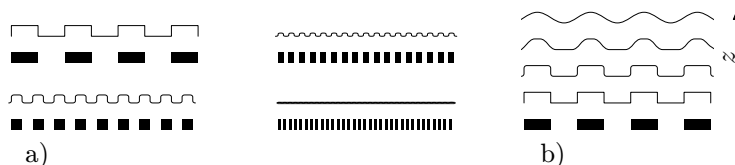


## AFM

V této úloze se studenti seznámí s teoretickými základy mikroskopie skenující sondou, především mikroskopie atomárních sil. V experimentální části využijí AFM k charakterizaci latexových kalibračních částic a nanočástic oxidu železitého.

## : Úvod

Běžná optická mikroskopie využívá k tvorbě obrazu světelného záření s vlnovými délkami v intervalu 380–760 nm, a její základní uspořádání tvoří zdroj světla a zvětšující optická soustava, mezi kterými je umístěn vzorek. Vzdálenost mezi vzorkem a optickou soustavou je mnohem větší než vlnová délka. Uvažujme nyní, že budeme světlem s vlnovou délkou  $\lambda_0$  zobrazovat vzorek, který je tvořen pravidelně se střídajícími proužky propouštějícími a nepropouštějícími světlo, a sledujme, jak bude získaný obraz záviset na rozteči  $d$  dvou sousedních nepropustných proužků. Sledujme pouze průběh intenzity ve směru kolmém na proužky. V případě  $d \gg \lambda_0$  bude mít průběh intenzity pravoúhlý tvar a bude přesně odpovídat vzorku. Bude-li  $d$  klesat tak, že začne být srovnatelné s  $\lambda_0$ , zjistíme, že původně ostré přechody se začnou „rozplývat“ a budou mít pozvolný náběh, což lze vysvětlit **difrakcí** světla na proužcích. Při platnosti  $d \approx \lambda_0$  už průběh bude připomínat tvar sinusovky, jejíž amplituda bude klesat s poklesem  $d$  a pokud bude  $d \ll \lambda_0$ , obdržíme konstantní intenzitu v celém průběhu. Tomu odpovídající obraz bude rovnoměrně zabarven a nebude obsahovat žádné detaily ani informace o vzorku. Za mez, při které dochází ke ztrátě rozlišení, lze považovat hodnotu  $\lambda_0/2$ ; pro světelné záření tato **difrakční mez** má hodnotu přibližně 200 nm. Všechny objekty, které mají menší velikost, jsou optickou mikroskopií nerozlišitelné.



Obrázek 1: a) Schematické znázornění profilu intenzity světla pro průchodu vzorkem s pravidelnou soustavou čar, jestliže se mění rozteč čar, b) schematické znázornění ubývání detailů při pozorování vzorku z větší vzdálenosti.

Budeme-li chtít zvětšit dosažitelné rozlišení, budeme proto muset použít záření s menší vlnovou délkou  $\lambda_0$ . Tím se ovšem dostáváme mimo oblast viditelného světla a jeho názorné interpretace (rozlišení lze částečně zvýšit také použitím **imerze** – vzorek i objektiv se ponoří do kapaliny s indexem lomu  $n$ , v němž je vlnová délka téhož záření menší,  $\lambda'_0 = \lambda_0/n$ ). Nejčastějším způsobem snížení  $\lambda$  je nahrazení světla svazkem elektronů – využitím elektronové mikroskopie. Změnou záření však dochází také ke změně fyzikální interakce se vzorkem a takto získaný obraz nese obecně jinou informaci než optický obraz. K tomu se přidávají i jiné podmínky kladené na vlastnosti vzorku. Například v transmisní elektronové mikroskopii musíme mít vzorek dostatečně tenký, schopný zobrazení ve vakuu či vodivý. Pokud některou z podmínek nesplňuje, je třeba vzorek upravovat (např. pokovení nevodivých vzorků), což může vést jak ke snížení maximálního rozlišení, tak k deformaci vzorku.

**Oblast blízkého pole** Výše uvedená cesta však není jedinou možností zvýšení rozlišení. Podívejme se na důvod, proč běžná optická mikroskopie není schopna rozlišovat detaily. Světelná vlna, která se šíří od vzorku k objektivu, nese informaci o vzorku pomocí prostorových změn intenzity vlny. Abychom získali obraz s drobnými detaily, je nutné, aby tyto prostorové změny obsahovaly vysoké *prostorové* frekvence. Bohužel, právě vysoké frekvence jsou při šíření prostorem silně tlumeny a nedostanou se od vzorku dále než o jednu vlnovou délku použitého světla. Uvědomíme-li si, že v klasické mikroskopii je vzdálenost mezi vzorkem a objektivem  $D$  minimálně pár mikrometrů (tedy mnohem víc než  $\lambda_0$  světla), pochopíme, proč dochází ke ztrátě rozlišení. A hned nás napadne zkusit vzdálenost  $D$  zmenšit na hodnotu menší než je  $\lambda_0$ , do tzv. **oblasti blízkého pole**. Tento způsob zvýšení rozlišení poprvé navrhl Synge v roce 1928. Ovšem do této vzdálenosti by se musel přiblížit celý objektiv. To je ovšem nerealizovatelné s klasickým objektivem a proto se musí použít jiná konstrukce. Nahrádíme-li objektiv leptáním zaostřenou skleněnou pipetou (sondou), bude postačovat, pokud bude v blízkém poli pouze její špička, kterou získáme informaci o intenzitě světla v okolí špičky, a tuto informaci můžeme přenést tělem pipety na „libovolnou“ vzdálenost a poté ji zpracovat. Protože však získáme informaci jen v jednom bodě, musíme pipetou řízeně pohybovat po povrchu vzorku – **skenuvat** jeho povrch. Syngeho návrh však nezískal dostatečnou podporu

a byl znovu „objeven“ až v 50. letech. V roce 1962 byl uvedený princip poprvé experimentálně ověřen, ovšem s elektromagnetickými vlnami s  $\lambda_0 = 3$  cm. V dalších letech se však vývoj odpoutal od optického (elektromagnetického) záření a využíval jiné principy.

Uvedeným způsobem můžeme obejít omezení vlivem difrakční meze, ale za cenu toho, že nezískáme obraz „najednou“, ale až postupným skenováním. Tyto základní principy pak daly technikám jejich souhrnný název – užívá se buď *Mikroskopie (se) skenující sondou* (Scanning probe microscopy – SPM) nebo *Mikroskopie v blízkém poli* (Near-field microscopy – NFM). V současné době existuje celá řada variant založených na různých fyzikálních principech, kterým je přizpůsoben tvar a vlastnosti sondy. Všechny varianty mají společné dvě techniky: 1) pohyb sondy v blízkém poli, 2) skenování po povrchu vzorku v pravidelném rastru.

U žádné z těchto metod nelze přesně definovat jejich rozlišení, lze ovšem uvést několik technických parametrů, na kterých rozlišení závisí:

1. fyzikální princip – některé metody jsou z principu citlivější než druhé;
2. velikost sondy – sonda, která je ostřejší (důležitý je hlavně její koncový poloměr  $R$ , který bývá od jednoho atomu do desítek nanometrů) a užší, dává lepší rozlišení;
3. průměrná vzdálenost sondy od vzorku – čím blíže ke vzorku, tím lepší může být rozlišení (pokud nedojde k poškození vzorku);
4. vlastnosti skenování – při skenování se totiž měření provádí jen v diskrétních bodech rastru a záleží na vzdálenosti sousedních dvou bodů, velká vzdálenost nemůže vést k vysokému rozlišení; skenovací rastr však rozlišení omezuje jen při malých zvětšeních.

## ⋮ Skenovací tunelovací mikroskopie (STM) ⋮

V roce 1981 byla úspěšně realizována první SPM technika, označovaná jako **skenovací tunelovací mikroskopie** (v roce 1986 byla za ni udělena Nobelova cena). Metoda je založena na tunelování elektronů mezi dvěma vodivými tělesy – sondou a sledovaným vzorkem. Vysvětleme nejprve pojem tunelování.

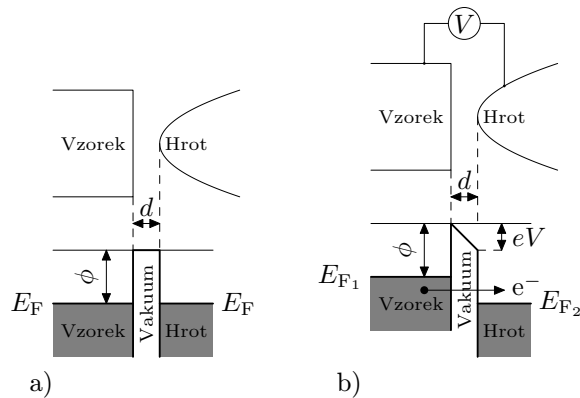
**Tunelový jev** Uvažujme prostor, který je bariérou rozdělený na dvě části, a jednu částici. Jako model bariéry nám poslouží například kopec, který odděluje dvě údolí, a modelem částice může být míč, který se budeme snažit dostat přes kopec z jednoho údolí do druhého. Na začátku míči udělíme kinetickou energii jeho nakopnutím a tato energie se při stoupání po svahu kopce bude přeměňovat na energii potenciální (rychlost míče bude klesat). Bude-li počáteční energie míče malá, míč se v určitém okamžiku zastaví, vrátí se zpátky a kopec (bariéru) nepřekoná. Pokud mu nebudeme schopni dodat více energie, nikdy ho na druhou stranu kopce nedostaneme. Tento závěr platí v klasické fyzice, ve které se zabýváme makroskopickými tělesy. V případě částic jako je elektron však musíme použít kvantovou teorii a podle ní je situace jiná. Jestliže se bude elektron snažit překonat bariéru, na jejíž překonání je dle klasické fyziky potřeba více energie než elektron ve skutečnosti má, může se elektron „protunelovat“ na druhou stranu bariéry, ovšem pouze s malou pravděpodobností  $P$ . Pravděpodobnost protunelování elektronu s energií  $E$  pak závisí na výšce  $V$  a šířce  $d$  bariéry, a to podle vztahu

$$P \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(E-V)} d}. \quad (1)$$

Na uvedeném vztahu je důležité, že pravděpodobnost protunelování závisí velmi silně (exponenciálně) na šířce bariéry  $d$ . Pro tlusté bariéry bude proto  $P = 0$  a dostaneme stejný vztah jako v klasické fyzice.

Vraťme se nyní k mikroskopii. Umístíme do prostoru kovový vzorek a zaostřený hrot z téhož materiálu tak, aby se oba dotýkali. Kdybychom teď na oba kovy připojili svorky zdroje napětí, začal by jimi procházet proud, protože mají velmi malý odpor. Co se stane, když kovy od sebe oddálíme např. o 1 cm? Mezi kovy bude vzduch (nebo vakuum) s velmi velkým odporem, proto proud přestane protékat. Na uvedenou situaci se však můžeme podívat i jinak: elektron, který je v kovu, je k němu vázán energií, která se rovná jeho výstupní práci  $\phi$ . To však znamená, že jeho energie musí být nižší než energie ve vzduchu (vakuu). Kdybychom si udělali prostorovou mapu energie, kterou elektron má, zjistili bychom, že se v prostoru mezi kovy vytvořila *energetická bariéra* s výškou  $\phi$  a šířkou  $d = 1$  cm, která brání průchodu elektronů „řádným“ způsobem a elektrony by se mohly pouze protunelovat.

Uvažujme dále, že budeme snižovat velikost  $d$ . Od určité hranice bude bariéra natolik tenká, že bude nenulová pravděpodobnost přechodu elektronu z jednoho kovu do druhého. Protože elektron je nabitý, znamená to, že s každým případem tunelování dojde ke vzniku proudového impulsu a po statistickém vystředování přes všechny elektrony dojde k vytvoření měřitelného proudu (v praxi řádově pikoampéry). V případě, že kovy jsou velmi blízko sebe, ale není k nim připojeno napětí, mohou sice elektrony tunelovat také, ale vzhledem k symetrii problému tuneluje v průměru stejný počet elektronů ze vzorku do hrotu a z hrotu do vzorku – celkový proud je tedy nulový, jak bychom asi očekávali.



Obrázek 2: Schéma uspořádání tunelového mikroskopu a energetické diagramy a) bez přiloženého napětí, b) po přiložení napětí  $V$ .

Uvedeného tunelování můžeme využít k mapování topografie vzorku, tedy k mikroskopii. Představme si, že na svislý hrot a vodorovný vzorek připojíme napětí a přiblížíme je k sobě natolik, aby začal procházet tunelový proud měřitelných hodnot. Nyní zafixujeme vertikální polohu hrotu a budeme ho postupně posunovat podél roviny vzorku. V místech, kde je vzorek vyšší, bude tloušťka  $d$  vzduchové bariéry nižší a zaznamenáme zde vyšší hodnotu tunelovacího proudu; v místech nižších naopak  $d$  naroste a změřený proud bude menší. Pokud si uložíme do paměti počítače trojici  $(x, y, I)$ , popisující jaký proud  $I$  tekł v bodě o souřadnicích  $(x, y)$ , můžeme pak pomocí vztahu (1) sestavit zvětšený trojrozměrný obraz povrchu vzorku. Tento způsob měření se nazývá režim **s konstantní výškou** a umožňuje velmi rychlé měření. Má však dvě zásadní nevýhody:

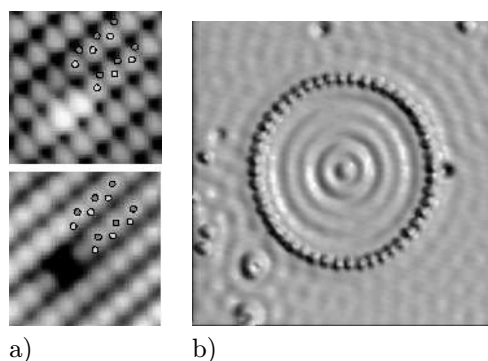
- během měření se proud exponenciálně mění v rozsahu několika řádů, což vyžaduje velmi přesnou elektroniku;
- je-li v některých místech výška vzorku větší než je vzdálenost hrotu od vzorku na začátku měření, hrot do vzorku narazí a může dojít k jejich poškození.

Obě nevýhody se dají eliminovat tím, že použijeme režim **s konstantním proudem**. V tomto režimu si nejprve zapamatujeme, jaká hodnota proudu  $I_0$  byla na začátku měření. Při pohybu hrotu podél vzorku pak porovnáváme okamžitou hodnotu proudu  $I$  s  $I_0$  a pokud se liší, hrot buď od vzorku oddálíme ( $I > I_0$ ) nebo k němu přiblížíme ( $I < I_0$ ), a to o takovou hodnotu  $\Delta d$ , aby opět platilo  $I = I_0$ . Místo trojice  $(x, y, I)$  si nyní budeme ukládat trojici  $(x, y, \Delta d)$ , z níž pak přímo sestavíme trojrozměrný obraz povrchu. I tento režim měření má však své nevýhody:

- oddalování a přiblížování vzorku je relativně pomalé, proto trvá měření déle;
- k udržování podmínky  $I = I_0$  potřebujeme použít obvod **zpětné vazby**, který komplikuje stavbu přístroje.

Uvedený popis je samozřejmě pouze názorným modelem principu STM. Ve skutečnosti je situace komplikovanější. Tvzení, že tunelový proud závisí pouze na topografii vzorku, je pouze zjednodušením, protože zcela zanedbává elektronovou strukturu vzorku. Kdybychom totiž charakterizovali vzorek pouze hodnotou výstupní práce  $\phi$ , nebyl by rozdíl mezi proudem, který byl naměřen přímo nad nějakým atomem a mezi proudem naměřeným v mezeře mezi atomy – nebylo by možno dosáhnout atomárního rozlišení. Druhým problémem je, jaký význam přisoudit pojmu „topografie“ na atomární úrovni. Při přesnějším popisu lze říci, že velikost tunelovacího proudu v daném místě  $(x, y)$  závisí na hodnotě **hustoty vlnové funkce**  $\rho(x, y)$ , která je samozřejmě jiná v místech atomů a může záviset i na chemické podstatě daného atomu. Poslední závislost je však nejednoznačná a STM proto nemůže být použita k identifikaci chemických prvků.

Dalším zpřesněním teorie dospějeme k poznání, že velikost proudu závisí i na hodnotě a polaritě přiloženého napětí  $V$ . Kupříkladu v případě povrchu GaAs monokrystalu jsou při jedné polaritě vidět jen atomy Ga, při opačné polaritě jen atomy As. Je to způsobeno tím, že aby elektron hrotu o energii  $E$  vůbec mohl tunelovat do vzorku, musí být ve vzorku volná energetická hladina s energií  $E + eV$ , kde  $e$  je elementární náboj. V případě opačné polaritě musí existovat volná energetická hladina v hrotu. Závislost tunelovacího proudu  $I$  na napětí  $V$  je základem **tunelovací spektroskopie**, která může být využita k určování hustoty energetických stavů ve vzorku.

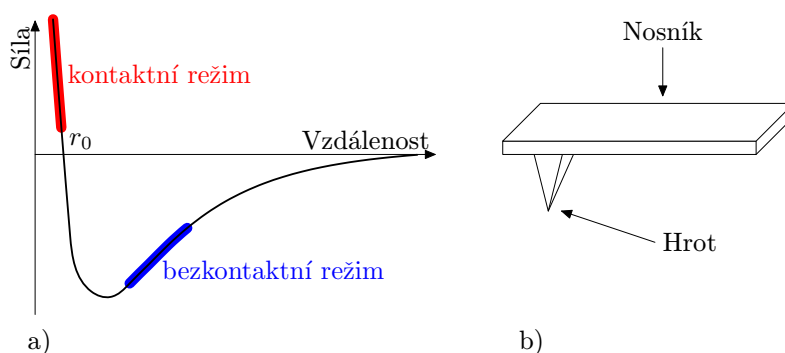


Obrázek 3: Netopografické jevy v STM. a) Viditelnost atomů na povrchu GaAs závisí na polaritě přiloženého napětí. Na obrázku nahoře dochází k zobrazení prázdných energetických stavů ve vzorku a dojde proto k zobrazení atomů Ga (naznačeny bílými kroužky). Na spodním obrázku probíhá tunelování opačně – ze vzorku do hrotu, proto se projeví zaplněné stavy vzorku a světlá místa odpovídají polohám atomů As (naznačeny tmavými kroužky). Na spodním obrázku je vidět vakance (chybí atom As). b) Tunelovací mikroskop lze použít nejen k zobrazování, ale i k manipulaci s jednotlivými atomy. Na obrázku je vidět kruhová ohrádka, která vznikla řízeným posouváním atomů železa na měděném povrchu (při heliové teplotě). Ohrádka vytváří prostorově omezenou energetickou bariéru, která se projevuje vznikem „vázaných“ stavů vlnové funkce, tj. vznikem prostorové struktury. Ta se projeví obrazem soustředných kružnic – tyto kružnice nesouvisí s topografií vzorku.

Tunelovací mikroskopie je velmi jednoduchá na provedení, ale její značnou nevýhodou je nutnost vodivého nebo alespoň polovodivého vzorku, což snižuje její aplikovatelnost jak v chemii či fyzice povrchů, tak především v biologii.

## ⋮ Mikroskopie atomárních sil (AFM) ⋮

Potřebu vodivého vzorku můžeme odstranit tím, že nebudeme měřit procházející proud. Musíme ale najít jinou veličinu, která se zdatelně mění na atomární úrovni. Takovou veličinou může být meziatomární síla. Přiblížíme-li k sobě dva atomy na velmi malou vzdálenost (desítky nanometrů), začne mezi nimi působit přitažlivá van der Waalova síla, která působí mezi libovolnými dvěma atomy, bez ohledu na jejich chemickou podstatu či vazbu v látce. Tato síla způsobí, že se atomy (budou-li volné) k sobě dále přiblíží. Po velmi těsném (subnanometrovém) přiblížení však začnou působit další síly, tentokrát odpuzivé, které jsou způsobeny překryvem elektronových obalů. V určité vzdálenosti  $r_0$  lze pak nalézt bod, ve kterém je působící síla přesně nulová (viz obrázek).



Obrázek 4: a) Průběh meziatomárních sil, barevně jsou vyznačeny části, ve kterých pracují příslušné režimy; b) nosník s hrotem.

Budeme-li mezi atomy úmyslně udržovat jinou vzdálenost než  $r_0$ , bude se působící síla snažit atomy buď přiblížit ( $r > r_0$ ) nebo oddálit ( $r < r_0$ ). Měřením této síly pak můžeme určit, jaká je vzdálenost mezi oběma atomy. Uvážíme-li možnost, že jeden z atomů bude patřit vzorku a druhý atom bude tvořit naši sondu, získáme základ mikroskopu atomárních sil. Oproti detekci proudu v STM je však detekce působící síly obtížnější. Zpravidla je sonda AFM mikroskopu tvořena ze dvou spojených částí: ohebného nosníku vodorovně umístěného a k němu kolmého (svislého) hrotu – atom, který je přitahován či odpuzován vzorkem, je vrcholovým atomem hrotu. Působící meziatomární síla mezi ním a vzorkem způsobí přitážení

či odtažení celého hrotu a tím dojde i k ohnutí konce nosníku. Měřením velikosti ohnutí pak – při známých parametrech nosníku – můžeme určit působící sílu a z ní pak vzdálenost mezi hrotem a vzorkem.

Opět zafixujeme vertikální polohu hrotu a začneme s ním pohybovat podél vzorku. Vyvýšeniny či prohlubně na vzorku způsobí změnu působící síly a tím i ohnutí nosníku  $\delta$ . Budeme-li zaznamenávat trojici  $(x, y, \delta)$ , získáme opět zvětšený trojrozměrný obraz povrchu vzorku.

Vraťme se k závislosti působící síly na vzdálenosti  $z$ . Protože je závislost nemonotonní z hlediska síly (jedné hodnotě působící síly mohou někdy odpovídat dvě vzdálenosti), není závislost  $F(z)$  jednoznačná. Abychom tuto nejednoznačnost odstranili, používá se AFM v několika režimech.

**Kontaktní režim** je nejjednodušším a nejstarším způsobem, při kterém se hrot pohybuje přímo v mechanickém kontaktu se vzorkem (působí mezi nimi odpuzivé síly a  $d < r_0$ ) a je do něj vtlačován. Když hrot najede na vyvýšeninu na vzorku, je vzorkem odtlačen nahoru a zvětší se ohnutí nosníku. Naopak na prohlubni klesne odpuzivá síla a nosník má snahu se narovnat, proto bude hrot opět přitlačen ke vzorku. Tento režim, ve kterém se mění ohnutí nosníku, se nazývá režim **s konstantní výškou**, protože druhý konec nosníku zůstává stále ve stejné výšce. Analogicky ke stejnojmennému režimu v případě STM má i tento režim své výhody a nevýhody:

- měření je velmi rychlé, protože nosník je malý a ohne se velmi rychle;
- maximální rozdíl ve výšce vzorku musí být malý, protože nosník se nemůže příliš ohnout – mohl by se zlomit;
- závislost mezi působící silou a ohnutím nosníku je lineární jen v prvním přiblížení, což snižuje přesnost měření.

Abychom případné nevýhody odstranili, můžeme opět doplnit systém o zpětnou vazbu. Před začátkem měření hrot ke vzorku přitlačíme tak, aby ohnutí nosníku bylo  $\delta_0$ . Během skenování hrotu po vzorku pak porovnáváme okamžité ohnutí  $\delta$  s  $\delta_0$ . Pokud se liší, nosník buď nadzvedneme ( $\delta > \delta_0$ ) nebo snížíme ( $\delta < \delta_0$ ) o hodnotu  $\Delta d$  takovou, aby opět platilo  $\delta = \delta_0$ . Budeme-li ukládat trojici  $(x, y, \Delta d)$ , můžeme opět sestavit obraz povrchu. Vlastnosti tohoto režimu **s konstantním ohnutím** jsou následující:

- měření je pomalejší, protože se musí pohybovat hrotem nahoru a dolů a čekat na zpětnou vazbu;
- protože je ohnutí konstantní, je konstantní i působící síla a případná nelinearita se nikde neprojeví.

Kontaktní režim je velice snadno interpretovatelný a názorný a je schopen dosáhnout i atomárního rozlišení v případě tvrdých vzorků. V případě měkkých vzorků je však jeho rozlišení horší. Protože je hrot v kontaktu se vzorkem a je s ním hýbáno, dochází při posuvu ke vzniku laterálních (převážně třecích) sil, které mohou měkké vzorky deformovat či úplně zničit. To je nejvýraznější například u biologických vzorků (poškodí se) nebo v případě částic (slabě vázané částice hrot odtáhne pryč). I v případě, kdy nedochází k nevratné deformaci vzorku, může dojít ke zkruslení na atomární úrovni, protože atomy těsně pod hrotem jsou „vytlačovány“ ze svých rovnovážných poloh.

**Bezkontaktní režim** využívá přitažlivých sil v oblasti  $d > r_0$ , které ohýbají nosník směrem k povrchu vzorku. Protože zde není hrot v mechanickém kontaktu se vzorkem, nemůže docházet k poškození vzorku. Na druhou stranu větší vzdálenost od vzorku znamená menší citlivost a také menší hodnotu působící síly, což vede k menšímu ohnutí nosníku a tudíž větší náchylnosti na šum. Aby se zvýšil odstup signálu od šumu, používá se oscilační metoda – jeden konec nosníku se nutí kmitat s vysokou frekvencí (stovky kHz) a měří se velikost amplitudy kmitání konce s hrotem. Velikost amplitudy je třeba volit takovou, aby se hrot nikdy vzorku nedotknul. Uvažujeme-li nosník daleko od vzorku, kde nepůsobí žádné meziatomární síly, lze kmitání nosníku považovat za stejné jako kmitání pružiny s tuhostí  $k$ , ke které je připevněno závaží o hmotnosti  $m$ . Taková pružina volně kmitá s rezonanční frekvencí

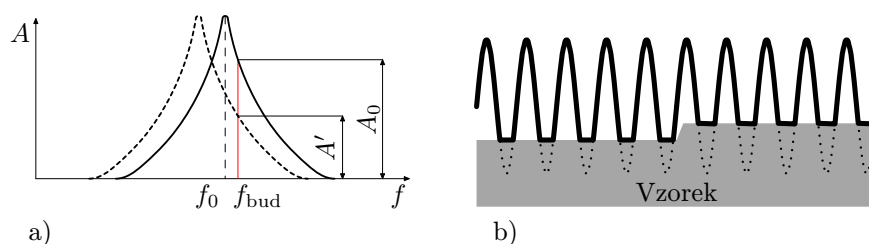
$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Budeme-li nutit pružinu kmitat s frekvencí  $f_{\text{bud}} = f_0$ , bude amplituda  $A$  kmitů velmi velká. Bude-li však budicí frekvence  $f_{\text{bud}}$  odlišná od  $f_0$ , bude amplituda výsledných kmitů nižší. Závislost  $A = A(f)$  se označuje jako **rezonanční křivka** a má tvar naznačený na obrázku. Budeme-li nutit pružinu kmitat s frekvencí hodně menší nebo větší než  $f_0$ , bude amplituda kmitů nulová.

Sledujme, co se stane, jestliže na kmitající pružinku začne působit nějaká síla  $F(z)$ , která je závislá na souřadnici  $z$  (tedy není konstantní). Tato síla se projeví změnou tuhosti  $k$ , která získá efektivní hodnotu o velikosti  $k_{\text{eff}} = k - F'$ , kde  $F'$  je derivace působící síly podle  $z$ . Změna tuhosti se promítne i do změny rezonanční frekvence, která nyní bude mít hodnotu

$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{eff}}}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - F'}{m}} \quad (2)$$

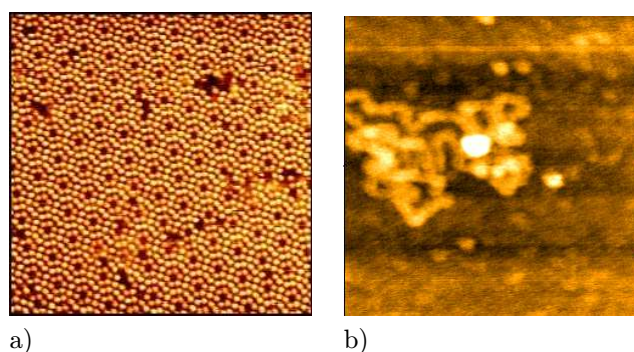
a celá rezonanční křivka se posune vlevo nebo vpravo (podle znaménka  $F'$ ). Budeme-li pružinu nutit kmitat stále se stejnou frekvencí  $f_{\text{bud}}$ , projeví se posuv rezonanční křivky prudkým poklesem amplitudy kmitů  $A$ . A právě změny této amplitudy použijeme ke konstrukci obrazu povrchu.



Obrázek 5: a) Vliv posuvu rezonanční křivky v bezdotykovém režimu – volný nosník má rezonanční křivku vyznačenou spojitou čarou, jeho rezonanční frekvence je  $f_0$ . Vlivem působících sil se rezonanční křivka posune vlevo (přerušovaná čára). Při buzení s frekvencí  $f_{\text{bud}}$  (červeně) musí proto poklesnout amplituda kmitů nosníku z původní hodnoty  $A_0$  na  $A'$ ; b) průběh kmitů při poklepovém režimu – hrot nemůže dosáhnout až na dolní úvratí a proto budou jeho kmity „seříznuty“. To se projeví snížením amplitudy kmitů.

V režimu **s konstantní výškou** bude opět vertikální poloha nosníku fixována a budeme měřit, jak se mění amplituda kmitů při pohybu nosníku podél vzorku. V místech, kde je na povrchu vyvýšenina, bude působící síla větší a zřejmě bude větší i její gradient, proto se rezonanční křivka více posune a výsledná amplituda bude menší. Zapamatujeme-li si trojici  $(x, y, A)$ , můžeme pak sestavit obraz povrchu. Bohužel, protože v rovnici (2) nevystupuje přímo síla, ale její derivace, je obtížné interpretovat výsledný obraz v pojmech výškových změn. Častěji se proto používá režim **s konstantní amplitudou**, ve kterém udržujeme konstantní amplitudu kmitání  $A_0$  pomocí svislého pohybu nosníku o  $\Delta d$  takové, aby platilo  $A = A_0$ . Pak k sestavení obrazu topografie stačí si zapamatovat trojici  $(x, y, \Delta z)$ , v níž mají všechny veličiny rozměr délky. Přesto však se projevuje vliv zmíněné derivace, protože nelze obecně tvrdit, že stejné vzdálenosti hrotu od vzorku odpovídá stejná velikost  $F'$ .

Bezkontaktní režim je obtížnější jak na interpretaci, tak na realizaci. Tyto komplikace jsou však vyváženy možností měřit bez poškození i velmi citlivé vzorky. I když se původně předpokládalo, že rozlišení tohoto režimu bude horší než u kontaktního, ukázalo se, že za určitých podmínek (často ve vakuu) dosahuje dokonce kvalitnějšího atomárního zobrazení než kontaktní režim. Nevýhodou metody je citlivost na vrstvičku vody, která se na vzduchu vždy vytváří kondenzací vzdušné vlhkosti. Tato vrstvička vyvíjí na hrot kapilární sílu, která může být tak značná, že se hrot ve vodní vrstvě zachytí a přestane kmitat – obraz se ztratí.



Obrázek 6: Bezkontaktní AFM: a) atomární rozlišení na povrchu Si(111)  $7 \times 7$  rekonstrukce, b) nukleová kyselina.

**Poklepový režim** odstraňuje problémy s kondenzací vody tím, že značně zvýší amplitudu kmitů. Nosník pak má dostatek energie na uvolnění se z dosahu kapilárních sil. Zvýšená amplituda vede však k tomu, že poblíž dolního úvratí se hrot dotýká vzorku – poklepává do něj. I když tento kontakt nemusí být vždy bez rušivých efektů, nevede k tomu nejhoršímu – když se hrot posunuje podél vzorku, je po většinu času mimo kontakt se vzorkem, a proto je značně snížena možnost poškození vzorku tažením. Tím, že je hrot občas v kontaktu se vzorkem, může dojít i ke zvýšení rozlišení v porovnání s bezkontaktním režimem (často se pozoruje u biologických vzorků). K měření se opět používá změna amplitudy kmitů, teoretický rozbor je však ještě složitější. Kromě posuvu rezonanční křivky vlivem změny efektivní tuhosti

se na poklesu amplitudy podílí také skutečnost, že dolní část kmitů je „seřezána“ – čím blíže je nosník ke vzorku, tím větší část se „seřízne“ a tím je i průměrná amplituda kmitů menší.

U poklepového a bezkontaktního režimu lze místo amplitudy sledovat i změnu fázového posuvu, který vzniká mezi signálem, který nosník nutí kmitat a mezi skutečnými kmity nosníku. Tento **fázový obraz** však už nemívá souvislost s topografií vzorku, ale může souviset např. s materiálovými vlastnostmi.

## : Další metody :

Princip skenování v blízkém poli se ukázal jako užitečný přístup k analýze vzorků a proto byly snahy o jeho využití i při studiu dalších vlastností vzorků. Tak vznikla celá řada variant využívajících různých fyzikálních principů. Mnohé z těchto metod se však moc nerozšířily, protože jsou užitečné jen při studiu specifických problémů. Zde uvedeme jen některé techniky, které se používají častěji.

**Mikroskopie laterálních sil (LFM)** U kontaktního režimu AFM jsme zmínili rušivé síly, které vznikají při tažení hrotu po povrchu vzorku. Tyto síly působí v rovině vzorku a často jsou způsobeny třením (mohou mít i jiný původ). Podle známého vztahu pro velikost třecí síly  $F_t = \mu F_n$  při působení normálové síly  $F_n$  je síla uměrná koeficientu tření  $\mu$ , který závisí na materiálu obou těles. Uvažujme, že budeme pomocí kontaktní AFM studovat vzorek, který se skládá ze dvou materiálů, které mají odlišný koeficient  $\mu$  při interakci s hrotem. Je zřejmé, že při tažení hrotu nad oblastí jednoho z materiálů bude třecí síla jiná než nad oblastí z druhého materiálu. Budeme-li schopni tuto sílu změřit, můžeme dostat obraz s **materiálovým kontrastem** (bohužel vzhledem k obtížně určitelnému tvaru hrotu nebudeme schopni určit přímo hodnotu  $\mu$ , ale pouze relativně charakterizovat, kde je vyšší a kde je nižší – i to však může být dostačující). Teď už zbývá jen najít způsob, jak změřit třecí síly. Protože tyto síly působí v rovině vzorku, nemohou způsobovat ohnutí nosníku nahoru nebo dolů, ale budou způsobovat zkroucení nosníku. Měřením změny velikosti úhlu zkrutu  $\varphi$  pak můžeme mapovat změny třecí síly. Protože je zkrut nosníku v ideálním případě nezávislý na jeho ohnutí, bude dokonce možné měřit topografii vzorku a variace koeficientu tření zároveň.

Měření laterálních sil však není bezchybné, protože do obrazu laterálních sil se promítají i změny topografie vzorku. Například je-li hrot tažen nahoru po boku nějakého výstupku, nebude se nosník jen ohýbat, ale taky se trochu zkrutí – na rovině je totiž hrot přitlačován svislou silou, která je kolmá k povrchu vzorku, kdežto na boku výstupku lze působící svislou sílu vektorově rozložit na nenulovou složku laterální a normálovou. Laterální složka pak způsobí „falešný“ zkrut  $\varphi$ , který můžeme chybně vyhodnotit jako změnu laterálních sil. Projev topografie však můžeme odstranit tím, že od sebe odečteme obrazy, které jsme získali při opačných směrech skenování. Je to díky tomu, že i při opačném směru pohybu se složky svisle působící síly rozkládají stejně, kdežto směr skutečné třecí síly změní znaménko (působí vždy proti směru pohybu).

**Mikroskopie modulovaných sil (FMM)** Při analýze kontaktního režimu AFM jsme předpokládali, že se vzorek nijak nepohybuje. Zkusme však teď nechat vzorek kmitat s určitou frekvencí  $f_{vz}$  a amplitudou  $A_{vz}$ . Protože je hrot v kontaktu s kmitajícím vzorkem, bude samozřejmě také nucen kmitat se stejnou frekvencí (ovšem tak, že stále bude v kontaktu). Ovšem amplituda jeho kmitů bude záviset na tom, kolik energie mu bude schopen vzorek předat. Jestliže bude hrot nad velmi měkkou částí vzorku, dá se očekávat velmi špatný přenos vibrací, protože vzorek se bude ochotně stlačovat. Naopak velmi tvrdá část vzorku se rozhodně stlačit nedá a proto bude nutit hrot kmitat s velmi velkou amplitudou. Budeme-li tedy sledovat změny amplitudy kmitů nosníku v závislosti na poloze na vzorku, můžeme sledovat **změny elastických vlastností** vzorku. Zvolíme-li navíc tak vysokou frekvenci  $f_{vz}$ , aby byla vyšší než maximální frekvence, na jakou je schopna reagovat zpětná vazba mikroskopu, můžeme mikroskopii modulovaných sil provádět zároveň se sledováním topografie (místo okamžitého ohnutí nosníku budeme sledovat střední hodnotu ohnutí za určitý časový interval  $T \gg 1/f_{vz}$ ).

**Funkční mapování** Mikroskopii atomárních sil chybí jakákoliv chemická citlivost – schopnost rozlišovat chemické prvky či sloučeniny, může pouze zvýrazňovat některé materiálové kontrasty (v modifikacích uvedených výše). Určité citlivosti se však dá dosáhnout pomocí **funkčního mapování**. Naneseme-li na vrchol hrotu vhodnou chemickou látku, může při skenování vzorku na vhodných místech dojít k silnější interakci chemického původu, která způsobí větší ohnutí nosníku než by příslušelo čistě topografii. Takovým způsobem můžeme mapovat rozložení určitých chemických skupin na povrchu vzorku a sledovat např. biologickou aktivitu.

**Silová mikroskopie** Mikroskopie atomárních sil je primárně založena na van der Waalových silách. Ohnutí nosníku však mohou způsobovat i další síly. Cílené využití těchto sil vede k označování technik např. jako mikroskopie elektrostatických sil (EFM), využívá-li se elektrostatické přitahování nábojů, nebo

jako mikroskopie magnetických sil (MFM), sledujeme-li interakci mezi magnetickým vzorkem a hrotem opatřeným feromagnetickou vrstvou.

**Optická mikroskopie v blízkém poli (NFOM)** Teprve po vzniku STM se zájem soustředil na první navržený princip, totiž na sledování optického záření. V současnosti existuje několik různých modifikací optické mikroskopie v blízkém poli. Jednou z možností je například uspořádání, ve kterém průhledný zaostřený hrot slouží k vedení světla. Hrot je upraven tak, aby světlo mohlo vystupovat jen z jeho špičky a vytvářet svazek o průměru pár desítek nanometrů. Protože je hrot velmi blízko vzorku, nestačí se svazek před průchodem vzorkem příliš rozšířit a intenzita světla na druhé straně transparentního vzorku závisí na vlastnostech vzorku v těsném okolí hrotu. Prošlé záření pak můžeme měřit klasickým detektorem, protože zde už rozšířením svazku nemůže dojít ke ztrátě rozlišení. Lze použít i opačné uspořádání (tak jako v původním návrhu), kdy se vzorek plošně osvětlí a ostrým hrotem se v blízkosti vzorku světlo „sbírá“ jen z velmi malé plošky.

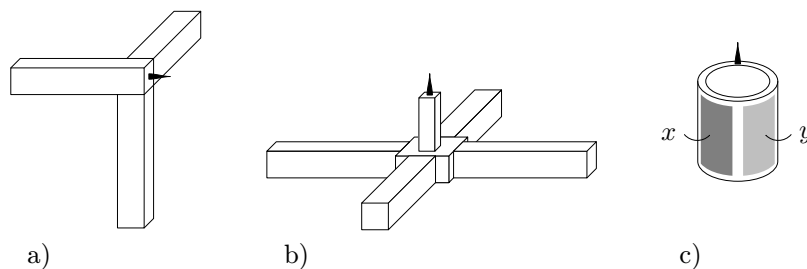
**Mikroskopie v kapalném prostředí** Při popisu uvedených technik jsme předpokládali, že k měření dochází na vzduchu nebo ve vakuu. To však není nutným předpokladem, protože tyto techniky lze provozovat i v kapalném prostředí vhodných vlastností. Velmi výhodná je možnost měřit buď ve vodě nebo ve fyziologických roztocích při studiu biologických vzorků (molekul i buněk), ale také při studiu procesu koroze apod. Měření v kapalině je sice experimentálně náročnější, ale principiálně se liší jen v upevnění sondy a vzorku.

## ⋮ Konstrukce

Typický mikroskop se skenující sondou sestává z měřicí části, která nese sondu a vzorek, z řídicí elektroniky a vyhodnocovacího počítače. Měřicí část lze konstruovat různými způsoby, vždy je ovšem třeba zajistit značnou mechanickou pevnost, aby nedocházelo ke změnám v poloze hrotu vzhledem ke vzorku. Pro lepší odstínění od okolních vibrací bývá mikroskop umístěn na tlumicím zařízení, například na antivibračním pneumatickém stole.

Mikroskop typu Explorer AFM používá tzv. **měřicí hlavu**, která nese všechny prvky důležité pro činnost přístroje. Před měřením se hlava pouze přiloží na vzorek a pomocí šroubů se vhodně nastaví její poloha. Tento způsob umožňuje měření širokého spektra vzorků, včetně měření v kapalném prostředí. Jiné typy mohou mít držák vzorku pevně umístěný vzhledem k ostatním částem mikroskopu a pak se vzorek musí pro uchycení upravovat. Dále se mohou používat konstrukce např. pro upevnění do vakuových prostor, pro nízkoteplotní měření apod.

**Skenery** Pro dosažení vzájemného pohybu vzorku a sondy se používají tzv. **skenery**. Nejčastěji (skoro výhradně) jsou používány skenery z piezokeramických materiálů, které jsou schopny se prodloužit v závislosti na napětí, které je přivedeno na jejich povrch. Používá se několik konstrukčních typů. **Trojnožka** je tvořena „jednobodovým“ spojením tří piezokeramických válečků a v místě jejich spojení je umístěna sonda. Přivedeme-li např. na svislý váleček napětí  $V_z$ , příslušný váleček se protáhne a sonda se posune o  $\Delta z = d_{33}V_z$ , kde  $d_{33}$  je piezoelektrický koeficient (materiálová charakteristika). Obdobně pracuje pohyb v ose  $x$  a  $y$ . Protože však jsou válečky spojeny k sobě, dochází při protažení jednoho z nich k ohybu dalších dvou, což vede k chybám nastavení polohy. Proto se používá i jiná konstrukce, tzv. **kříž**, ve kterém se nežádoucím způsobem ovlivňují jen pohyby v osách  $x$  a  $y$ . Pohyb v ose  $z$ , u kterého vyžadujeme větší přesnost, je nezávislý na ostatních dvou. Tyto typy skenerů se používají pro dosažení velkých skenovacích oblastí, typicky do velikosti 100–150  $\mu\text{m}$ .



Obrázek 7: Různé konstrukce skenerů: a) trojnožka, b) křížový skener, c) trubička.

Pro menší rozsahy se používá **trubičkový skener**, který je tvořen jedinou dutou trubičkou z piezokeramiky. Vnitřní povrch trubičky je souvisle pokoven a tvoří společnou elektrodu, která může být např. uzemněna. Vnější povrch je také pokoven, ale vrstva je symetricky rozdělena na čtyři elektrody. Protilehlé



elektrody vždy tvoří pár a přikládá se na ně napětí stejné velikosti, ale opačného znaménka. Pokud je velikost napětí na všech čtyřech elektrodách stejná, pohybuje se trubička podél své osy. Pokud však bude na jednom páru elektrod vyšší napětí, protáhnou se „strany“ trubičky nerovnoměrně a trubička se ohne. Pokud umístíme na trubičku sondu, bude se díky ohnutí moci pohybovat ve všech třech rozměrech. Tedy v případě trubičkového skeneru jediný prvek realizuje veškerý pohyb, při vychýlení ve směru  $x$  nebo  $y$  se však sonda ve skutečnosti pohybuje po kružnici – tento nedostatek se musí kompenzovat programově. Protože se však trubička nemůže příliš ohýbat, bývá její skenovací rozsah malý, typicky 1–5  $\mu\text{m}$ .

V ideálním případě by protažení piezokeramiky, tvořící skener, mělo lineárně záviset jen na velikosti přiloženého napětí. V praxi je tato závislost narušena výskytem následujících chyb:

- **nelinearita** způsobuje, že protažení není přímo úměrné napětí, v obraze se projevuje zakřivením pravidelných struktur.
- **hystereze** způsobuje závislost protažení na předchozím stavu skeneru, projevuje se závislostí prodloužení na směru předchozího prodloužení, nejvýznamnějším projevem je posuv obrazu jednoho řádku, jestliže změním směr skenování.
- **tečení** způsobuje časovou závislost prodloužení skeneru – přiložíme-li na piezokeramiku napětí, neprodlouží se okamžitě na 100 %, ale třeba jen na 80 % koncové hodnoty a zbylých 20 % pozvolna „dochází“.

Při měření je třeba rozlišit dva pohyby. Prvním je **skenování** v rovině  $(x, y)$ , kterým se sonda pohybuje podél vzorku. I když se teoreticky může sonda pohybovat jakkoliv, v praxi se využívá **řádkování**. Sonda se pohybuje např. nejprve ve směru osy  $+x$  zleva doprava po jednom řádku ( $y = \text{konst.}$ ) a pak se posune ve směru  $y$  a pohybuje se ve směru  $-x$ . Tento způsob však zvýrazňuje hysterezi skeneru, protože dochází ke změně směru z  $+x$  na  $-x$ . Proto se při měření sestavují častěji dva obrazy, nezávisle na sobě jeden ve směru  $+x$  (Forward) a druhý  $-x$  (Reverse). Pokud se měří jen jeden obraz, bývá zpětný pohyb „prázdný“. Data určující tunelovací proud, ohnutí nosníku, intenzitu světla apod. se neměří pořádkem, ale jen v určitých diskretních okamžicích, které tvoří „rastr“. Zpravidla je rastr tvořen čtvercovou sítí a definuje jak počet bodů na řádku  $N_x$ , tak počet řádků  $N_y$  v obraze (zpravidla  $N_x = N_y$  pro čtvercový skenovací rozsah).

Druhý pohyb je realizován jen tehdy, neměří-li se v režimu s konstantní výškou. Pak je třeba pohybovat sondou i ve směru osy  $z$ , a to v závislosti na hodnotě sledované veličiny. Používáme-li nějaký oscilační režim (bezkontaktní či pokleповý), slouží zároveň  $z$ -skener k buzení kmitů.

**Sondy** V případě STM je sonda tvořena ostrým vodivým hrotem, často se používají hroty z wolframu, slitiny platiny a iridia. Ostrý hrot může být vytvořen různými způsoby, například pouhým přetržením drátu, ale nejčastěji se používají elektrochemicky leptané hroty. Pro kvalitní zobrazení zde stačí, aby měl hrot jeden ostrý výstupek, na mikroskopickém tvaru hrotu příliš nezáleží. Dá se říci, že nejlepší hroty jsou zakončeny jediným atomem.

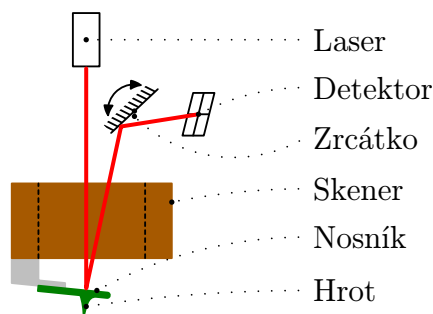
Výroba sondy pro AFM je náročnější. Je totiž třeba vyrobit ohebný nosník a k němu připevnit ostrý hrot. Protože van der Waalovy síly klesají se vzdáleností relativně pomalu, je zde důležitý i mikroskopický tvar hrotu. Vyrobit nosník s hrotem, který by byl zakončen jediným atomem, je nemožné, kvalitní hroty mívají koncové poloměry kolem 5 nm.

V současnosti se AFM sondy vyrábějí převážně jako integrované, tedy hrot i nosník jsou vytvářeny z jednoho kusu. Při jejich výrobě se používají stejné technologie, které slouží k výrobě polovodičových integrovaných obvodů. Nejčastějšími materiály jsou křemík (případně dopovaný, aby byl vodivý) nebo jeho nitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Technologie výroby určuje výsledný tvar hrotu, například nitridové bývají zpravidla pyramidové, křemíkové pak anizotropní (nepravidelný tvar). Mezi důležité charakteristiky hrotu patří kromě koncového poloměru  $R$  také vrcholový úhel  $\alpha$  (jak je hrot štíhlý), délka hrotu a jeho mechanická pevnost. Vyjma posledního parametru se ostatní hodnoty v čase i během měření zhoršují opotřebením, hrot se stává tupějším.

Podle použití se liší i tvary nosníků. V případě nosníků pro oscilační metody se používá obdélníkový nosník, který kmitá „jednoduchým“ způsobem. Důležitými parametry těchto nosníků je konstanta tuhosti  $k$  a rezonanční frekvence  $f_0$ . Podmínka vysoké  $f_0$  vede k volbě tvrdých nosníků, které však bývají křehčí. Kontaktní nosníky mívají často tvar písmene V a bývají mnohem měkčí a trvanlivější. Jejich nejdůležitějším parametrem je konstanta tuhosti  $k$ , a protože se používají i k měření laterálních sil, je třeba rozlišovat tuhost normálovou a torzní.

**Detekce ohnutí** V případě AFM musíme mikroskop doplnit systémem detekce ohnutí nosníku. Lze používat různé metody detekce, v současnosti se používají tři způsoby. Komerčně nejrozšířenější jsou systémy tzv. **optické páky**, které k detekci ohnutí využívají odraz laserového záření. Dopadá-li svazek záření na nosník, odrazí se od něj podle zákona odrazu a dopadá na fotodetektor, který je tvořen dvěma fotodiodami. Před měřením, když je nosník v rovnovážné poloze, nastavíme regulační prvky mikroskopu

(zrcátko a šroub detektoru) tak, aby svazek dopadal doprostřed detektoru – pak do každé poloviny dopadá stejně velká energie a rozdíl výstupních proudů  $I_1$  a  $I_2$  je nulový. Dojde-li k vychýlení nosníku vlivem interakce se vzorkem, změní se úhel dopadu svazku na nosník a tím i úhel odrazu a stopa svazku na detektoru se posune nahoru nebo dolů. Následkem toho se energie svazku rozdělí nerovnoměrně, a proto i proudy  $I_1$  a  $I_2$  budou různé a z jejich rozdílu můžeme určit ohnutí nosníku. Výhodou této metody je jednoduchost nastavení a také možnost měřit zároveň i zkrut nosníku. K tomu postačuje nahradit půlený detektor **kvadrantním detektorem**, který je rozdělen na čtyři stejné díly. Velikost ohnutí se pak určuje pomocí  $(I_{1l} + I_{1r}) - (I_{2l} + I_{2r})$  a velikost zkrutu pomocí  $(I_{1l} + I_{2l}) - (I_{1r} + I_{2r})$ .



Obrázek 8: Detekce ohnutí nosníku pomocí „optické páky“.

Detekce **interferometrem** se používá méně často. Jejím základem je použití rozdělení laserového svazku na dva svazky, z nichž jeden dopadá kolmo na konec nosníku a druhý kolmo na jeho začátek. Oba svazky se pak odráží zpátky a vstupují do interferometru. Při správném seřízení je v případě rovnovážného nosníků dráha obou svazků stejná a svazky se vzájemně vyruší. Ohne-li se nosník, vznikne mezi svazky dráhový posuv, který se projeví na intenzitě interference. V případech, kdy je nevýhodné použití laseru, používají se **piezorezistivní nosníky**, u kterých se mění jejich elektrický odpor v závislosti na ohnutí. Detekce se pak provádí měřením odporu.

## : Artefakty a zpracování obrazu :

Každá fyzikální metoda se v praxi liší od ideálních teoretických výsledků, což dává vzniknout artefaktům. Abychom vliv artefaktů snížili, musíme je eliminovat při měření, nebo je odstranit při zpracování a nebo se s nimi smířit.

V předchozí části jsme označovali osu  $z$  jako kolmou k povrchu vzorku. Při měření se nám však většinou nepodaří systém nastavit tak, aby skenovací rovina byla skutečně rovnoběžná s rovinou vzorku a osa  $z$ -skeneru k ní kolmá. Proto obraz obsahuje přídavnou složku, která se projeví tím, že je obraz v jednom rohu tmavý a v protilehlém světlý, což nám zbytečně snižuje vizuální rozlišitelnost skutečných detailů vzorku. Přidanou složku však můžeme jednoduše odstranit softwarově pomocí odečtení vhodné zvolené roviny. Zpravidla ponecháme na počítači, aby sám našel vhodné parametry roviny, jež bude odečítat. Máme-li však v obraze alespoň tři body, o nichž víme, že leží v rovině vzorku, můžeme rovinu proložit přímo těmito body.

Do obrazu se kromě naklonění vzorků mohou promítat i další vlivy. Používáme-li trubičkový skener, může se stát, že nebude přesně kompenzován sférický pohyb trubičky při skenování a v obraze rovného vzorku bude mít jinou světlost střed obrazu a jeho rohy. V tomto případě může být vhodné „zploštit“ obraz odečtením plochy vyššího řádu, především kulové. Dále při přechodu mezi jednotlivými řádky může dojít k nestabilitám v poloze hrotu, což se projeví „proužkováním“ obrazu ve směru řádků. Tento nedostatek lze odstranit tím, že v obraze místo roviny proložíme jednotlivé řádky nezávisle na sobě. Musíme ovšem dávat pozor, protože při nevhodné aplikaci dojde ke znehodnocení obrazu.

V případě hrubého narušení měření se mohou v obraze objevit další „nepořádky“. Především se jedná o náhlou změnu světlosti obrazu, která nastává na jediném řádku. To je způsobeno většinou změnou parametrů hrotu nebo náhlou změnou jeho výšky, ke které došlo vlivem šumu. Tento přeskok lze odstranit softwarově. Dále se mohou objevit šmouhy, pro které je charakteristická orientace ve směru řádků a zpravidla je šmouha vidět jen po okraj obrazu. K tomu dochází, pokud hrot na sobě zachytí nějakou nečistotu, kterou s sebou táhne až na hranici skenovací oblasti a při změně směru skenování se jí zbaví, proto už v dalším řádku šmouha není. Tyto chyby se dají vizuálně odstranit tím, že se vadný řádek nahradí průměrem okolních řádků.

Pokud není mikroskop dostatečně izolován od zdrojů vibrací, může se obraz jevit roztřepeně. Toto lze trochu snížit pomocí filtrace s využitím Fourierovy transformace, ale lepší je odstranit zdroj vibrací nebo

vylepšit tlumení.

**Konvoluce** Dříve zmíněné chyby nebyly principiální a daly se omezit vhodnými podmínkami při měření nebo zpracování. Existují ovšem i principiální omezení, která není nikdy možno odstranit, a nejvýznamnější z nich je **konvoluce**. Ta se projevuje v případech, kdy má hrot konečnou šířku (tedy vždy).

Uvažujme nejprve ideální, nekonečně tenký hrot. S tímto hrotem můžeme proměřit jakoukoliv vnější plochu povrchu vzorku, protože vrcholu hrotu nikde nic nepřekáží. Budeme-li mít hrot s konečnou šířkou (například parabolického tvaru), bude situace jiná. Na rovné části vzorku se bude vrchol hrotu volně pohybovat a zobrazení bude ideální. Co se však stane, když se přiblížíme k nějakému výstupku, nejhůře se svislými stěnami? Když budeme dále než je pološířka hrotu, bude opět zobrazení ideální. V okamžiku, kdy bude vzdálenost vrcholu od výstupku rovna pološířce, zjistíme, že se hrot vzorku dotýká ve dvou bodech. Budeme-li se dále k výstupku přibližovat, bude se hrot sunout podél rohu výstupku a vrchol hrotu se vzorku nebude vůbec dotýkat. Takto to půjde až do okamžiku, kdy se vrchol hrotu opět dotkne vzorku, a to v místě rohu výstupku. Jak se tato situace projeví v obraze? Musíme si uvědomit, že elektronika mikroskopu předpokládá, že hrot se vzorku dotýká svým vrcholem. To bude předpokládat i v oblasti kde se vrchol ve skutečnosti vzorku nedotýká, a proto si bude „myslet“, že vzorek je v této oblasti vyšší než je ve skutečnosti. Když takto budeme postupovat bod po bodu, zjistíme, že se nám v oblasti přechodu místo strmé stěny objevil obtisk tvaru hrotu. Tento falešný obraz se označuje jako konvoluce obrazu s hrotem. Následky této konvoluce jsou:

- přijdeme o informaci o vzorku v dotyčné oblasti,
- bude se nám výstupek jevit širší než ve skutečnosti je,
- budou se strmé, svislé stěny jevit jako pozvolné a zakřivené,
- ostré přechody budou pozvolné.

Je třeba zdůraznit, že výšková informace ovlivněna nebude. Obdobně se konvoluce projeví v případě strmých prohlubní (zaoblení hran, *snížení* šířky), ale zde dojde k ovlivnění i výškové informace, protože hloubka obrazu bude odpovídat tomu, kam se hrot dostal. To platí i v případě pórů, které vedou až na druhou stranu vzorku – v AFM se budou vždy jevit uzavřené. V případě, že výstupky či prohlubně nejsou strmé, bude obraz složitější kombinací tvaru hrotu a výstupku.

Speciálním případem konvoluce je:

**Zrcadlení hrotu.** Dochází k němu na velmi ostrých a úzkých výstupcích. Na nich se hrot obtiskne hned vedle sebe z obou stran a místo výstupku budeme vidět obraz hrotu. Je-li na vzorku takových výstupků více, bude v obraze i více „hrotů“, které se mohou lišit pouze velikostí, nikoliv tvarem či orientací.

**Zdvojení.** Nemá-li hrot jen jeden vrchol, ale dva vrcholy, bude se vzorek zobrazovat oběma vrcholy. Na rovném povrchu se to nikterak neprojeví, ale v případě výstupků bude každý zobrazen dvakrát. Je-li na vzorku více výstupků, musí být vždy orientace zdvojených obrazů stejná.

Vyhledání konvoluce je jednoduché – je vždy přítomná. V praxi jde o to, jak rozlišit, zda se projevuje zanedbatelně nebo významně. Prvou indicií může být výskyt stejně orientovaných prvků, které se mohou lišit výškou, ale ne tvarem. Zkusíme-li pootočit vzorkem a orientace prvků se nezmění, jedná se prokazatelně o zrcadlení hrotu. Obdobně se dá prokázat zdvojení. Chceme-li vyšetřovat stěny výstupků, jsou vždy podezřelé ty stěny, které s rovinou skenování svírají úhel přibližně shodný s vrcholovým úhlem  $\alpha$  hrotu.

Pokud jde o deformaci šířek výstupků či prohlubní, musíme zohlednit poloměr (šířku) hrotu. Je-li zanedbatelná ve srovnání s šířkou výstupku, bude zanedbatelná i konvoluce. Je-li řádově stejná, musíme matematicky provádět korekce a neodečítat šířky až u základny. V případě, že je šířka hrotu větší než šířka výstupku, nelze ji vyhodnocovat vůbec.

**Maticové filtry** Při zpracování obrazu se často využívá maticových (konvolučních) filtrů. Při jejich aplikaci nejprve nadefinujeme **matici filtru** ( $w_{i,j}$ ), což je čtvercová matice váhových koeficientů. Řád matice filtru  $M$  je vždy lichý a bývá běžně 3, 5 nebo 7. Označíme-li symbolem  $a_{i,j}$  hodnotu zpracovávaného obrazu (např. hodnotu proudu, amplitudy apod.) v bodě o souřadnicích  $(i, j)$  a symbolem  $a'_{i,j}$  hodnotu nového, zpracovaného obrazu, můžeme předpis pro získání nového obrazu napsat ve tvaru

$$a'_{i,j} = W \sum_{k=0}^{k=M} \sum_{l=0}^{l=M} w_{k,l} a_{i+k-[M/2], j+l-[M/2]}, \quad (3)$$

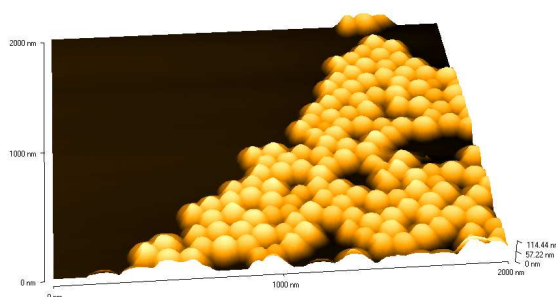
kde  $[M/2]$  značí celou část (tedy hodnoty 1, 2 nebo 3). Vhodnou volbou koeficientů matice  $w_{i,j}$  můžeme dosáhnout vyhlazení obrazu, vyostření, zvýraznění hran apod.

## : Měření částic

AFM vyžaduje, aby byl vzorek během měření pevný. Protože částice samy o sobě jsou pohyblivé, musí být vhodným způsobem znehybněny. To se provádí jejich nanesením na podložku, ke které jsou pak navázány. Jako podložka se musí použít materiál, který je sám velmi rovný a čistý. Tuto podmínku splňují nejlépe vrstevnaté materiály, ze kterých se před nanesením částic strhne vrchní, zašpiněná vrstva. Pro tyto účely se nejčastěji používá slída.

Částice se na podložku nanášejí po dispergaci ve vhodné kapalině. Nejlépe je používat vodu, protože se dobře odpařuje a po vysušení nezanechává stopy. Na koncentraci částic v kapalině z hlediska AFM příliš nezáleží, musí se volit taková koncentrace, aby bylo na vzorku dost částic pro statistické vyhodnocení a zároveň aby částice netvořily aglomeráty (v kapalině ani při vysoušení). Kvůli aglomeraci částic je vhodné provádět ultrasonifikaci a teprve poté nanést kapku roztoku na podložku. Vzorek se pak může sušit buď při pokojové nebo zvýšené teplotě.

Takto připravené vzorky je možno měřit jen bezkontaktní či poklepovou metodou, aby nedošlo k „zametení“ částic. Před měřením je potřeba nastavit laser a polohu stopy na detektoru, vyhledat rezonanční frekvenci nosníku a s ohledem na ni zvolit budicí frekvenci, na které se bude měřit. Měření částic pomocí AFM rozhodně není jednoduchá záležitost, lze proto očekávat celou řadu artefaktů a problémů, které se mohou vyskytnout.



Obrázek 9: Ukázka bezkontaktního AFM měření latexových kalibračních částic.

## : Zadání úlohy

1. Seznamte se s obsluhou mikroskopu Explorer AFM a připravte ho k měření.
2. Připravte si slídovou destičku a roztok s kalibračními latexovými kuličkami. Nanesením kapky roztoku a vysušením při teplotě do 50°C připravte vzorek pro AFM.
3. Během sušení vzorku změřte kalibrační mřížku a zhodnoťte kvalitu hrotu.
4. Změřte připravený vzorek a
  - určete velikost částic, resp. jejich distribuci,
  - posuďte sférickost částic pohledem a určením mapy křivosti,
  - zhodnoťte projevy konvoluce, určete zvětšení laterálních rozměrů,
  - srovnajte obraz částice osamocené s částicí ve vrstvě,
  - posuďte vliv prokládání roviny,
  - vyzkoušejte si další zpracování obrazu,
  - srovnajte amplitudový a fázový obraz.
5. Zopakujte předchozí měření se vzorkem, který byl zpracován při vyšší teplotě. Určete, zda jsou pozorovatelné rozdíly ve výšce či tvaru částic.
6. Připravte si vzorek částic oxidu železitého a určete distribuci velikostí částic.